

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-116109

(43)Date of publication of application : 07.05.1996

(51)Int.Cl.

H01L 51/00
H01L 49/00
// C09D127/12

(21)Application number : 06-249629

(71)Applicant : MATSUSHITA GIKEN KK

(22)Date of filing : 14.10.1994

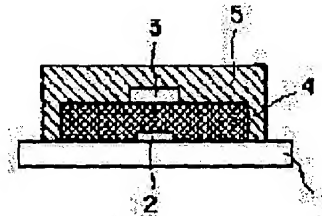
(72)Inventor : MIYAMOTO AKITO
NICHOGI KATSUHIRO
NANBU TARO
MURAKAMI MUTSUAKI

(54) MANUFACTURE OF ORGANIC THIN-FILM SWITCHING-MEMORY COMPOSITE ELEMENT AND ORGANIC THIN-FILM SWITCHING-MEMORY COMPOSITE ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the manufacture of an organic thin-film switching-memory composite element, in which the dispersion, reproducibility, stability, etc., of switching characteristics are improved and which can also be applied to a large number of organic thin-film elements.

CONSTITUTION: An element having the structure 2, 3, 4 of a metal/an organic semiconductor thin-film/a metal is exposed in a gas and the gas of the element is discharged, and switching characteristics are improved while stability is increased. An organic thin-film switching memory composite element is manufactured, and the protective film of a fluororesin 5 is formed on the surface of the element, thus realizing the excellent organic thin-film switching-memory composite element stably conducting element operation in atmospheric air.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8-116109

(43) 公開日 平成8年(1996)5月7日

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 51/00

49/00

// C 0 9 D 127/12

P F G

H 0 1 L 29/28

審査請求 未請求 請求項の数 1 1

OL

(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-249629

(22) 出願日 平成6年(1994)10月14日

(71) 出願人 390010021

松下技研株式会社

神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号

(72) 発明者 宮 本 明 人

神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号

松下技研株式会社内

(72) 発明者 二 埜 木 克 洋

神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号

松下技研株式会社内

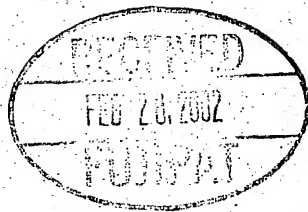
(72) 発明者 南 部 太 郎

神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号

松下技研株式会社内

(74) 代理人 弁理士 蔵 合 正 博

最終頁に続く

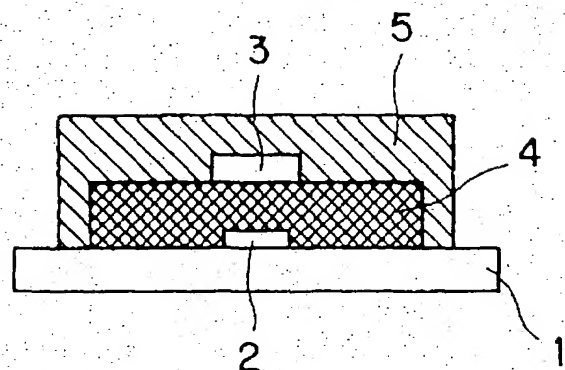


(54) 【発明の名称】 有機薄膜スイッチング・メモリー複合素子の製造方法および有機薄膜スイッチング・メモリー複合素子

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 スイッチング特性のばらつき、再現性、安定性等を向上させ、多くの有機薄膜素子に対しても適用できる有機薄膜スイッチング・メモリー複合素子の製造方法を提供する。

【構成】 金属／有機半導体薄膜／金属の構造 2, 4, 3をもつ素子に対して、ガスの暴露、排気を行ないスイッチング特性を向上させるとともに安定性を増大させる。また、有機薄膜スイッチング・メモリー複合素子作製後、素子の表面にフッ素樹脂 5 の保護膜を設け、これにより大気中での素子動作が安定に行える優れた有機薄膜スイッチング・メモリー複合素子を実現する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属／有機半導体／金属の構造をもつ素子に対して、ガスの暴露、排気を行なうことを特徴とする有機薄膜スイッチング・メモリー複合素子の製造方法。

【請求項2】 有機半導体がガスに暴露されることにより電気伝導度が増加あるいは減少する特性を持つものである請求項1に記載の有機薄膜スイッチング・メモリー複合素子の製造方法。

【請求項3】 有機半導体が種々の有機薄膜の積層膜であることを特徴とする請求項1に記載の有機薄膜スイッチング・メモリー複合素子の製造方法。

【請求項4】 有機半導体が蒸着法、LB法により積層された有機薄膜からなることを特徴とする請求項1、2、3のいずれかに記載の有機薄膜スイッチング・メモリー複合素子の製造方法。

【請求項5】 有機半導体がフタロシアニン系薄膜である請求項1に記載の有機薄膜スイッチング・メモリー複合素子の製造方法。

【請求項6】 暴露するガスが大気であることを特徴とする請求項1に記載の有機薄膜スイッチング・メモリー複合素子の製造方法。

【請求項7】 排気する方法が真空保存であることを特徴とする請求項1に記載の有機薄膜スイッチング・メモリー複合素子の製造方法。

【請求項8】 金属／有機半導体／金属の構造をもつ素子を一定時間ガスに暴露する段階と、ガスに暴露した後の前記素子に対して一定時間ガスの抜去操作を行なう段階とから成る有機薄膜スイッチング・メモリー複合素子の製造方法。

【請求項9】 素子を一定時間ガスに暴露する段階において、前記素子は大気中に放置されることを特徴とする請求項8に記載の有機薄膜スイッチング・メモリー複合素子の製造方法。

【請求項10】 ガスに暴露した後の前記素子に対して一定時間ガスの抜去操作を行なう段階において、前記素子は真空中に放置されることを特徴とする請求項8または9に記載の有機薄膜スイッチング・メモリー複合素子の製造方法。

【請求項11】 基材の上に、金属／有機半導体／金属を積層して成る素子構造に対して、この素子構造の最上層にフッ素樹脂から成る保護膜被覆したことを特徴とする有機薄膜スイッチング・メモリー複合素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子産業分野その他において利用される有機薄膜スイッチング・メモリー複合素子の製造方法および有機薄膜スイッチング・メモリー複合素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、有機物を用いた電子デバイスの研究が盛んになってきており、その成膜技術の方法としてラングミュアー・プロジェクト(LB)法、真空蒸着法、分子線エピタキシー(MBE)法等の技術が知られている。有機物の機能を利用した電子デバイスの多くは有機分子の低次元性あるいは配向性に基ずき、制御、作製されてきており、より配向性を高めようとする薄膜作製技術の研究開発が行なわれている。また、有機薄膜スイッチング素子作製についても同様で、有機分子の配向性等を制御し、作製されてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらには有機分子の配向性や結晶系などを制御するために高度な技術が必要となり、再現性、安定性、素子ごとの特性のばらつき、あるいは均一性等の欠如、また、大気中でのスイッチング素子動作の不安定性という問題が未解決である。本発明は上記従来の課題を解決するものであり、1対の電極間に有機半導体薄膜を有する素子について、雰囲気処理を施すことにより容易にスイッチング・メモリー複合素子を製造できる方法を提供し、スイッチング特性の再現性や素子ごとのばらつき、均一性を解決するものである。また、大気中でスイッチングおよびメモリー特性を安定に動作することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、一対の電極間に有機半導体薄膜を有する素子に対してガス暴露、排気を行なうことにより、従来、スイッチングが観測されなかつた素子に対してもスイッチング素子を製造できる。すなわち、有機薄膜素子を大気中でガス吸着、吸収を行ない(この結果、素子自身の抵抗値が変化する)、次に真空中に保存することにより吸着あるいは吸収ガスが部分的に脱離し、スイッチング・メモリー複合素子が再現性よく製造できる。また、スイッチングおよびメモリー機能の大気中での安定性をはかるためにスイッチング・メモリー複合素子の表面にフッ素樹脂の保護膜を設けた素子構成にした。

【0005】

【作用】 上記の雰囲気処理により、従来のスイッチング素子製造方法、すなわち有機分子の配向制御、結晶系制御に基ずく高度な素子製造技術を必要とせず素子形成(金属／有機半導体／金属)後、本発明の雰囲気処理により容易にスイッチング・メモリー複合素子を安定的かつ再現性よく製造できる。また、これまでにスイッチングが観測されなかつた有機半導体に対しても本発明の雰囲気処理を行なうことによりスイッチング・メモリー複合素子の製造が可能となる。更に、スイッチング・メモリー複合素子にフッ素樹脂の保護膜を設けた構成にすることにより大気中でのスイッチング、メモリー性の素子動作が安定的に行なえ、素子の用途が拡張することが可能となる。

【0006】

【実施例】

(実施例1) 以下本発明の実施例について、図面を参照しながら説明する。図1は、この発明の実施例を示す素子の構成を示す。基板1は石英ガラスであり、この基板に下部2、上部3電極として1mm幅の金を70-80nm真空蒸着法により形成した。このとき下部電極と上部電極は互いに直交しており、実効面積は1mm²である。また、上下の電極間に鉛フタロシアニン(PbPc)薄膜4が1μm蒸着されており、この膜の構造は単斜晶であった。図3はこの素子に対して本発明の雰囲気処理を施すことにより得られるスイッチング・メモリー複合素子製造過程を示している。電流-電圧(I-V)特性の測定は下部電極に電圧を印加し、上部電極を接地とした。また、保護抵抗として10kΩの抵抗を用いた。

【0007】図3(a)は有機薄膜素子製造直後のI-V特性を示しており、伝導度は $1.7 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ である。また、I-V特性は非線形伝導を示しているがスイッチングは観測されない。続いて、この素子をシリカゲルを入れた乾燥空气中で2日間保存し、測定したのが図3(b)である。図3(b)からもわかるようにI-V特性は非線形伝導を示しており、また、電気伝導度は $8.3 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ と有機薄膜素子製造直後に比べ増加している。さらに、この素子を真空中(1Pa)で2日間保存した後にI-V特性を測定した結果を図3(c)に示す。図3(c)からも明らかなようにスイッチングが観測されていることがわかる。このスイッチングの特徴は正電圧を印加していくと高抵抗状態(OFF)から低抵抗状態(ON)に変化する。また、負電圧を印加するとON状態からOFF状態に変化する。更に、ON状態は一定時間保持するメモリー性も有している。

【0008】(実施例2) 次に、本発明の第2の実施例について説明する。この実施例では、鉛フタロシアニンの蒸着条件を変えて実施例1と異なった結晶系、すなわち三斜晶の鉛フタロシアニン薄膜を金を下部電極とした石英ガラス基板上に1μm作製し、上部電極(金)を蒸着した後、実施例1と同じ方法により雰囲気処理を行った。結果は実施例1と同様に雰囲気処理を行なう前はI-V特性は非線形伝導を示し、スイッチングは観測されないが雰囲気処理を施すと印加電圧に依存するスイッチング・メモリー複合素子が製造できた(図4)。

【0009】(実施例3) 次に、本発明の第3の実施例について説明する。この実施例では、鉛フタロシアニン蒸着膜の結晶系は基板温度、蒸着速度の条件を変えることにより容易に変えることができるので、有機半導体に鉛フタロシアニンの結晶系の異なった積層膜(金属/単斜晶/三斜晶/金属)を作製し、本発明の雰囲気処理を行った。有機薄膜素子の作製は実施例1と同様に金を下部電極とした石英ガラス基板を用い、最初は基板温度を100℃で鉛フタロシアニンを1μm蒸着し、すなわ

ち、三斜晶系の鉛フタロシアニン蒸着膜を作製した。次に、この基板を室温にして鉛フタロシアニンの蒸着を行ない、三斜晶の蒸着膜の上に単斜晶の薄膜を1μm積層し、上部電極の金を蒸着した。この結晶系の異なった積層膜を持つ素子について実施例1と同じ方法により雰囲気処理を行った。

【0010】その結果は、実施例1と同様に、雰囲気処理を行なう前はI-V特性は非線形伝導を示し、スイッチングは観測されないが、雰囲気処理を施すと印加電圧に依存するスイッチング・メモリー複合素子が製造できた(図5)。実施例1、2およびこの実施例3に記したように、鉛フタロシアニン蒸着膜の結晶系や配向性等に関係なく本発明はスイッチング・メモリー複合素子の製造に極めて有効であることは明らかである。

【0011】(実施例4) 次に、本発明の第4の実施例について説明する。この実施例では、有機半導体に亜鉛フタロシアニン(ZnPc)を用い、実施例1と同様に真空蒸着法により金を下部電極とした石英ガラス基板上に0.5μm蒸着し、次に上部電極(金)を蒸着した後、以下、実施例1と同じ方法により雰囲気処理を行った。結果は実施例1と同様に雰囲気処理を行なう前はI-V特性は非線形伝導を示し、スイッチングは観測されないが雰囲気処理を施すと印加電圧に依存するスイッチング・メモリー複合素子が製造できた(図6)。本発明において用いられる材料は、上記の実施例から容易に類推できるように、ガスの吸脱着に非常に敏感な有機材料であり、実施例1、2、3およびこの実施例4で用いられた有機材料の他にポルフィリン金属錯体、フタロシアニンおよびフタロシアニン類縁化合物、例えば、H₂Pc、MPc(M=Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Si, Al等)、更には芳香族炭化水素(アントラセン、ペリレン等)、電荷移動錯体(TTF-TCNQ等)などが挙げられる。

【0012】(実施例5) 次に、本発明の第5の実施例について説明する。この実施例では、先の各実施例1、2、3、4で製造されたスイッチング・メモリー複合素子の表面にフッ素樹脂を約0.01-0.1mmの厚さで覆った(図2)。その結果、素子の特性(スイッチング、メモリー特性)は製造時と変化せず大気中での素子動作を安定にすることが可能となった。

【0013】

【発明の効果】 以上のように本発明は、金属/有機半導体/金属の構造からなる素子に対して雰囲気処理を施すことによりスイッチング・メモリー複合素子を容易に再現性よく製造できる。更に、フッ素樹脂の封止により大気中での素子動作が安定に行なえる優れたスイッチング・メモリー複合素子を実現できるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明において使用される有機薄膜素子の構造図

【図2】 フッ素樹脂による保護膜を設けた有機薄膜スイ

ツチング・メモリー複合素子の構造図

【図3】(a) 本発明の第1の実施例における有機薄膜(単斜晶のPbPc)素子製造直後の電流-電圧(I-V)特性の図

(b) 上記有機薄膜素子の乾燥空气中に2日間保存後のI-V特性の図

(c) (b)の処理後、さらに真空下で2日間保存後のI-V特性の図

【図4】本発明の第2の実施例における三斜晶の鉛フタロシアニン蒸着膜の素子のスイッチング特性の図。

【図5】本発明の第3の実施例における異なった結晶系

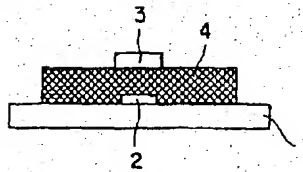
の積層構造(単斜晶/三斜晶)を持つ素子のスイッチング特性の図。

【図6】本発明の第4の実施例における亜鉛フタロシアニン蒸着膜の素子のスイッチング特性の図。

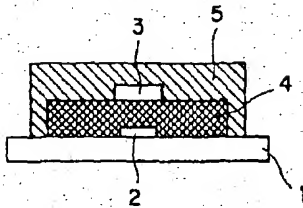
【符号の説明】

- 1 石英ガラス基板
- 2 下部金電極
- 3 上部金電極
- 4 有機薄膜
- 10 フッ素樹脂

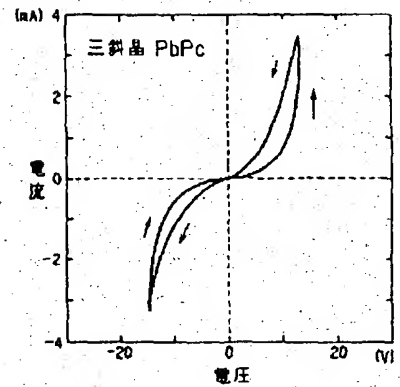
【図1】



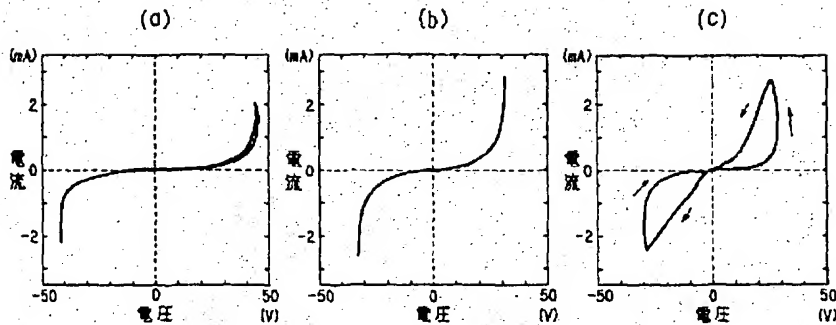
【図2】



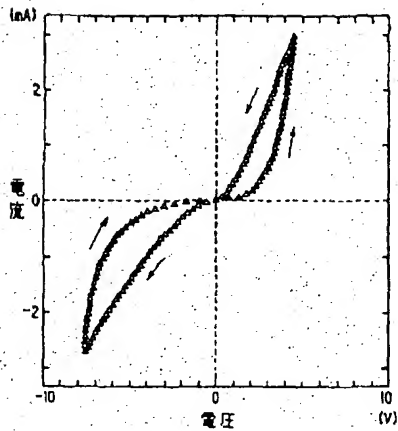
【図4】



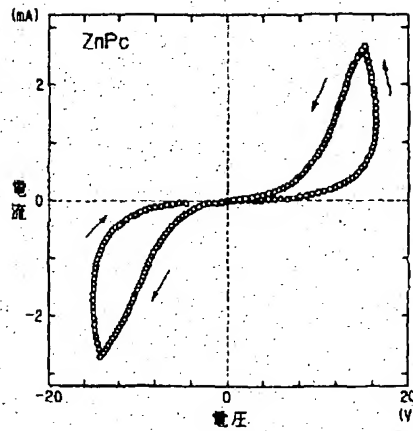
【図3】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 南部 太 郎

神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1
号 松下技研株式会社内

(72)発明者 村 上 睦 明

神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1
号 松下技研株式会社内